

**CONTINUOUS ESTERIFICATION OF TEREPHTHALIC ACID****Publication number:** JP6247899**Publication date:** 1994-09-06**Inventor:** TAKEUCHI YASUO; KAMINAN YOSHIO; TANAKA KAZUHIKO**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND**Classification:****- international:** C07C67/08; C07C69/82; C08G63/78; C08G63/78;  
C07C67/00; C07C69/00; C08G63/00; C08G63/00;  
(IPC1-7): C08G63/78; C07C69/82; C07C67/08**- European:****Application number:** JP19930038523 19930226**Priority number(s):** JP19930038523 19930226**Report a data error here****Abstract of JP6247899**

**PURPOSE:**To facilitate the setting of a subsequent polycondensation reactional conditions and consequently improve the quality of product polymer by preventing the variation of the esterification reaction rate in the continuous esterification reaction of terephthalic acid. **CONSTITUTION:**A slurry composed mainly of terephthalic acid and ethylene glycol is supplied to a reaction zone to effect continuous esterification reaction. In this process, the slurry density is measured by placing a liquid densitometer in a channel to supply the slurry to the reaction zone to continuously detect the molar ratio of ethylene glycol to terephthalic acid in the slurry and the esterification reaction is controlled based on the detected molar ratio.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-247899

(43) 公開日 平成6年(1994)9月6日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/82		B 9279-4H		
		9279-4H		
// C 0 8 G 63/78	NMF	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-38523

(22) 出願日 平成5年(1993)2月26日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 竹内 保雄

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化成株式会社黒崎工場内

(72) 発明者 上南 善生

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成株式会社四日市工場内

(72) 発明者 田中 和彦

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化成株式会社四日市工場内

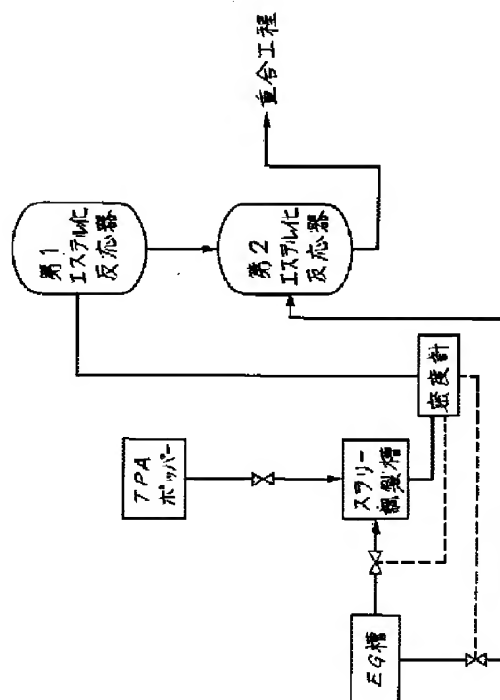
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 テレフタル酸の連続エステル化方法

## (57) 【要約】

【構成】 テレフタル酸とエチレングリコールとを主成分とするスラリーを反応帯域に供給して連続的にエステル化させるに際し、反応帯域へのスラリー供給路に液体密度計を設置してスラリー密度を測定することによって、スラリー中のテレフタル酸に対するエチレングリコールのモル比を連続的に検知し、該モル比に基づいてエステル化反応を制御することを特徴とするテレフタル酸の連続エステル化方法。

【構成】 テレフタル酸の連続エステル化反応におけるエステル化反応率の変動が避けられることにより、次の重縮合反応条件の設定が容易となり、結果として、製品ポリマーの品質が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸とエチレングリコールとを主成分とするスラリーを反応帯域に供給して連続的にエステル化させるに際し、反応帯域へのスラリー供給路に液体密度計を設置してスラリー密度を測定することによって、スラリー中のテレフタル酸に対するエチレングリコールのモル比を連続的に検知し、該モル比に基づいてエステル化反応を制御することを特徴とするテレフタル酸の連続エステル化方法。

【請求項2】 テレフタル酸とエチレングリコールとをスラリー槽に供給し、得られたスラリーを反応帯域に供給して連続的にエステル化させるに際し、反応帯域へのスラリー供給路に液体密度計を設置してスラリー密度を測定することによって、スラリー中のテレフタル酸に対するエチレングリコールのモル比を連続的に検知し、該モル比に基づいてスラリー槽へのエチレングリコールの供給速度を調節することによりエステル化反応を制御することを特徴とするテレフタル酸の連続エステル化方法。

【請求項3】 エステル化反応帯域を2段に分割し、第1反応帯域にエチレングリコールとテレフタル酸を主成分とするスラリーを供給するとともに、別にエチレングリコールを第2反応帯域に分割供給するようになし、別添のエチレングリコールの供給速度を調節することを特徴とする請求項1のテレフタル酸の連続エステル化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以下「TPA」という）とエチレングリコール（以下「EG」という）とを直接エステル化し、ビス（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレート及び／又はその低重合体（以下「BHET」という）を得、これを更に重縮合する直接重合法が広く採用されている。

【0003】この直接重合法において高品質の製品ポリマーを得るためには、BHETのエステル化率を十分に制御することが重要である。エステル化反応の制御法として、原料のTPAとEGのモル比を一定にすることが考えられるが、通常、粉体状のTPAを高精度で計量供給することは困難であり、通常1～3%の誤差は除きたい。

【0004】また、エステル化反応率は、反応物をサンプリングして酸価とケン化価とを測定することによって求めることができるが、このような人手によって分析する方法ではプロセスの自動化に対応することができないばかりか分析に要する時間だけ対応が遅れが生じ、反応

率を一定に維持することは難しい。そこで、この問題を解決するための方法として、例えば、反応帯域の気相ガス全縮液の屈折率、あるいは、反応ガスの電気伝導度を測定してエステル化反応を制御する方法が提案されている（特開昭55-79349、特開昭60-104125）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法の組み合わせだけでは反応系の諸条件に起因する影響及び機器計量精度の限界により、必ずしも反応を完全に制御できるわけではなかった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、エステル化反応帯域に供給されるTPAとEGを主成分とするスラリー中のTPAとEGのモル比とスラリー密度との相関に着目し、スラリー密度を測定することにより、エステル化反応を制御することが可能であることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨はTPAとEGを主成分とするスラリーを反応帯域に供給して連続的にエステル化させるに際し、反応帯域へのスラリー供給路に液体密度計を設置してスラリー密度を測定することによって、スラリー中のTPAに対するEGのモル比を連続的に検知し、該モル比に基づいてエステル化反応を制御することを特徴とするテレフタル酸の連続エステル化方法に存する。

【0008】以下本発明を詳細に説明する。本発明におけるエステル化の方法としては、通常、BHETの存在する反応槽にTPAとEGとからなるスラリーを連続的に供給して、通常は多段の連続反応槽、好ましくは2段の反応槽を用いて連続的にエステル化させる方法が用いられる。BHETには、一部TPAとEGの残基以外の成分を含有していてもよく、また、BHETは公知の任意の方法によって得られたものでもよいが、前記方法によって得られたものをそのまま用いることが好ましい。

【0009】TPAとEGとからなるスラリーのEG/TPAのモル比は通常1.2～2.0、好ましくは1.4～1.8、最適には1.5～1.7とするのが好ましい。このスラリーには一部にTPA以外のジカルボン酸成分、例えば、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等、あるいはEG以外の他のグリコール成分、例えば、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が、通常、30モル%を超えない程度含まれていてもよい。

【0010】エステル化反応は、ジエチレングリコール（以下「DEG」という）濃度を抑制するために、通常ゲージ圧0.5kg/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは0.15kg/cm<sup>2</sup>以下で行う。また、エステル化反応の温度

は通常220～270℃、好ましくは230～260℃、最適には240～260℃である。220℃未満では実質的にエステル化反応が進行せず、一方、270℃超えるとDEG濃度が増大して共に好ましくない。

【0011】次工程である重縮合工程に供給するBHETの反応率は通常90%以上、好ましくは90～98%、最適には94～96%であるが、得られたBHETの反応率が変動することによって重縮合工程における重縮合反応速度が変動し、得られるポリエステルの品質がばらつくので、高品質のポリエステルを得るにはエステル化反応率の一定なBHETを安定して製造することが必要不可欠となる。

【0012】本発明では、以上のエステル化に際し、反応帯域へのスラリー供給路に液体密度計を設置してオンラインでスラリー密度を測定する点に特徴を有する。スラリー密度とスラリー中のEG/TPAモル比は相関関係があり、例えば図1のような関係図が得られる。そこで、スラリー密度を測定することによりEG/TPAモル比を連続的に検知し、該モル比に基づいてエステル化反応を制御することが可能となる。また、スラリー密度の測定間隔は特に制約はないが、好ましくは5～15分間の測定値を移動平均値化してEG/TPAのモル比を連続的に算出し、制御するのが最も安定的に制御できる。

【0013】本発明で使用する液体密度計は、スラリーの流れを阻害しないオンラインタイプであれば特に種類は限定されない。一般的に知られている液体密度計としては、振動管またはダイヤフラムの固有振動数が測定流体の密度変化に応じて反比例して変化することを用いた振動式、光の全反射角が通過路の測定流体密度により変わることを用いた光屈折式、 $\gamma$ 線の減衰率を用いた放射線式等があり、測定精度がよく、かつ測定範囲が広い振動式が特に好ましい。

【0014】液体密度計の構造上の留意点としては、液体を整流で流す流路をもつ様に、好ましくは密度計装置前後500mm程度を直管状とすること、液体の流速の影響を最小限にすべく一定流量を流す様な設備とすること、できるだけ圧力と温度に対する影響を小さくする構造であることが望まれる。また、その必要測定範囲は、通常600～1600kg/m<sup>3</sup>、好ましくは1300～1350kg/m<sup>3</sup>であり、必要測定精度は、通常0.8kg/m<sup>3</sup>以上、好ましくは0.5kg/m<sup>3</sup>以上である。

【0015】以上スラリー密度の測定より求められるEG/TPAモル比に基づいてエステル化反応を制御する\*

$$\text{エステル化反応率 (\%)} = \frac{\text{ケン価} - \text{酸価}}{\text{ケン価}} \times 100$$

以上を5日間連続運転した所、供給スラリーのEG/TPAのモル比が1.51±0.01、第1段後のエス

\*手段は特に限定はなく、反応帯域あるいはTPAとEGからなるスラリーを調製するためのスラリー槽へのエチレングリコールの供給速度の調節、反応温度、反応圧力の調整等を単独あるいは組み合わせることにより達成される。このうち、特に好ましい制御方法としては、TPAとEGとからなるスラリーの調製工程においてEGの供給量を調節することにより行うものである。スラリー槽ではTPA粒子の溶解を充分にするために、攪拌混合下、通常、常温から100℃の温度範囲でスラリーが調製される。EGの供給量の検知方法としては一般の流量計でよく、好ましくはオーバル流量計あるいはマイクロモーション流量計がよい。

【0016】なお、多段反応の場合、EGは、通常、全量をTPAとのスラリーとして第1反応器に供給してもよいが、各反応器に分割供給するようにし、各々のEGの供給速度を調節してもよい。例えば、反応器を2段に分割し、第1反応器にEGとTPAを主成分とするスラリーを供給するとともに、別にEGを第2反応器に分割供給するようになし、別添のEGの供給速度を調節する方法が例示される。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、実施例に限定されるものではない。

【0018】実施例1

図1のような反応系で、第1段エステル化反応槽にEG/TPAのモル比が目標1.51からなるスラリーを3.4Ton/Hrで連続供給し、反応温度260℃、反応圧力1.5気圧で反応させた(目標エステル化反応率85.0%)。次に、第2段エステル化反応槽に第1段反応槽で生成したBHETスラリーを2.6Ton/Hrで供給し、また、EGを150kg/Hで供給し、反応温度260℃、反応圧力1.05気圧で反応させた(目標エステル化反応率95.0%)。

【0019】上記において、振動式密度計(Solartron Transducers社製、Type7840液体密度計)にてスラリー密度を測定し、10分間の測定値を移動平均値化して該算出値が1343kg/m<sup>3</sup>(スラリーモル比1.51)になるようにEG供給量を制御した。なお、エステル化反応率は、反応物を4時間間隔でサンプリングして酸価とケン価とを測定し、下記の式より求めた。

【0020】

【数1】

ケン価－酸価

ケン価

ル化反応率が85.0±0.5%、第2段後のエステル化反応率が95.0±0.3%で推移した。

## 【0021】比較例1

密度計による制御を行わなかった以外は実施例1と同様に行った所、供給スラリーのEG/TPAのモル比は $1.51 \pm 0.03$ 、第1段後のエステル化反応率が $85.0 \pm 1.0\%$ 、第2段後のエステル化反応率が $95.0 \pm 0.5\%$ であった。

## 【0022】

【発明の効果】本発明によりスラリー中のEG/TPAモル比の制御が可能となり、従来問題であったモル比変

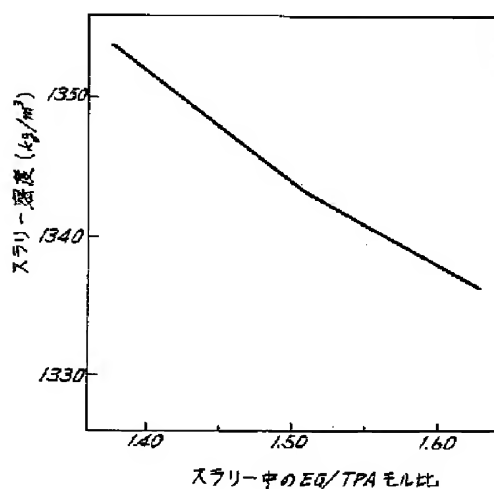
動に起因するエステル化反応率の変動が避けられることにより、次の重縮合反応条件の設定が要易となり、結果として、製品ポリマーの品質が向上する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】スラリー密度とスラリー中のEG/TPAモル比との関係を示す図である。

【図2】本発明の一実施態様を示すフローシートである。

【図1】



【図2】

